

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re application of: **WATANABE, Yasuyuki, et al.**

Group Art Unit: **To Be Assigned**

Serial No.: **To Be Assigned**

Examiner: **To Be Assigned**

Filed: **September 12, 2003**

For: **HEAT-SENSITIVE LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE AND IMAGE FORMING METHOD**

**CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Date: September 12, 2003

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

**Japanese Appln. No. 2002-270063, filed September 17, 2002**

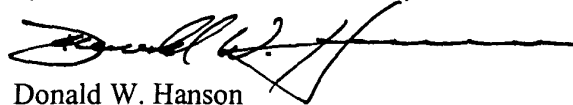
In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,

ARMSTRONG, WESTERMAN & HATTORI, LLP



Donald W. Hanson  
Attorney for Applicant  
Reg. No. 27,133

DWH/xl  
Atty. Docket No. **031139**  
Suite 1000  
1725 K Street, N.W.  
Washington, D.C. 20006  
(202) 659-2930



**23850**

PATENT TRADEMARK OFFICE

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年   9 月 1 7 日  
Date of Application:

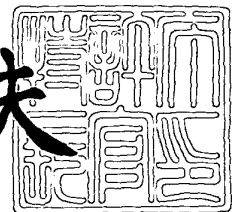
出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 2 7 0 0 6 3  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 2 - 2 7 0 0 6 3 ]

出   願   人            大日本インキ化学工業株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年   8 月 2 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号   出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 9 3 0 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 PX020274

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/00  
G03F 7/004  
G03F 7/20

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市花見川区瑞穂 2 - 1 - 1 - 2 0 - 1 4 0 9

【氏名】 渡辺 泰之

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県佐倉市春路 2 - 2 7 - 8

【氏名】 齊藤 直人

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県佐倉市千成 1 - 1 - 1

【氏名】 米原 祥友

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県鎌ヶ谷市東初富 3 - 2 9 - 1 4

【氏名】 鈴木 保之

【特許出願人】

【識別番号】 000002886

【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088764

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 勝利

【電話番号】 03-5203-7758

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008257

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 図面 1

【包括委任状番号】 9700878

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 平版印刷版原版及び画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルカリ可溶性の重合体、及び水を含有する感熱性組成物を、親水性表面を有する支持体表面に塗布乾燥して感熱層を形成した平版印刷版原版であって、ウィルヘルミー法による前記感熱層表面と 25℃の水との前進接触角が 70°～110°の範囲であり、且つ、150℃で3分間加熱した時の、前記感熱層表面と 25℃の水との後退接触角が、加熱前の前記感熱層表面と 25℃の水との後退接触角よりも大きく、且つ加熱前後の後退接触角差が 1°よりも大きく 40°よりも小さいことを特徴とする平版印刷版原版。

【請求項 2】 前記アルカリ可溶性の重合体が、カルボキシ基を有する単量体と疎水性単量体との共重合体である、請求項 1 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 3】 前記アルカリ可溶性の重合体が、必須構成単量体単位として、スチレン単位、スチレン誘導体単位、及びメタクリル酸メチル単位から選ばれる少なくとも 1 つの単位、及び、アクリル酸単位又はメタクリル酸単位を含有するものである、請求項 1 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 4】 請求項 1 に記載の平版印刷版原版に、熱により画像潜像を形成した後、pH 9～14 のアルカリ性現像液を使用して現像することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、オフセット印刷分野で使用される平版印刷版原版に関し、特にコンピュータ等によるデジタル信号から直接製版できるネガ型のコンピュータ・トゥ・プレート（CTP）用平版印刷版原版に関する。

【0002】

【従来の技術】

オフセット印刷分野で使用する平版印刷版原版として、PS 版が長く用いられてきた。PS 版とは、親水化処理を施した表面を有する基板上に感熱性樹脂層を

形成させたものであり、銀塩マスクフィルムを通して露光、現像といったフォトリソグラフィ技術により画像を形成する。

一方、近年のコンピュータ画像処理技術やレーザー技術の進展に伴い、デジタル化された画像情報をレーザーを用いて平版印刷版に描画するコンピュータ・トゥ・プレート（CTP）システムが提案され、脚光を浴びている。

#### 【0003】

CTPシステムで使用する平版印刷版原版（以下、CTP版と略す。）は、可視光や紫外光に感応する銀塩や高感度フォトポリマー感剤を用いる感光型と、赤外線吸収剤等を利用し、近赤外光や赤外光を吸収して発生する熱に感応する感剤を用いる感熱型とに大別できる。感光型は高感度であるため小出力のレーザーが使用可能であるが、暗室での作業が必要であり、取り扱い性や作業性に問題があった。これに対して感熱型は、感光型に比べて感度は低いが、最近小型で高出力の近赤外線レーザーが開発されたこと、可視光や紫外光には感応しないので明室等の明るい場所での作業性に優れていること、および、解像度が高いことから急速に普及してきた。

中でも、ネガ型CTP版は、ポジ型CTP版に比べ、レーザー照射が、小面積の画線部のみで済むことから、開発が進められている。しかし、従来のネガ型CTP版は、レーザー照射後、画線部をプレヒートさせる必要があった。

#### 【0004】

プレヒートを必要としないネガ型CTP版として、アンモニア又はアミンと反応して、水溶性のアンモニウム塩、又はアミン塩となりうる、水不溶性樹脂のアンモニウム塩、又はアミン塩、及び光を吸収して熱に変換する光熱変換性物質を主成分とする感熱層を支持体上に設けた平版印刷版原版がある（例えば、特許文献1参照。）。これは、感光層の露光部が加熱され、アンモニウム塩又はアミン塩が分解してアンモニア又はアミンが遊離、揮発し、露光部が不溶化するものであるが、水現像性であることから、画線部の耐水性が低く、そのため十分な耐刷性が得られないといった欠点があった。

#### 【0005】

また、支持体上に、親油化可能な自己水分散性熱可塑性樹脂微粒子層を形成さ

せた平版印刷版原版もある（例えば、特許文献2参照。）。これは、熱により樹脂微粒子が溶融、融着する現象を利用しており、樹脂微粒子及びIR吸収剤からなる感熱層に光を照射して、照射部のIR吸収剤が発生する熱により熱可塑性樹脂粒子を融着させて画像潜像を形成させた後、未露光部を現像除去して画像を形成する。潜像部分は光照射により現像液に対する溶解度が低下し、アルカリ性の現像液で洗い流すだけで画像を形成することができる。しかし、樹脂粒子の融着を完全に進行させるのは困難で、印刷中に粒子未融着部由来と推測されるひびが発生し、十分な耐刷性が得られないといった問題があった。

#### 【0006】

また、疎水性樹脂微粒子と、親水性結合材またはアルカリ可溶性樹脂からなる画像形成材料を使用した、印刷機上現像でき、現像工程が不要の平版印刷版原版の製版方法もある（例えば、特許文献3、4参照。）。しかし、該印刷版原版は水現像性であることから、画線部の耐水性が低く、湿し水を利用した長時間の印刷時に画像欠損が生じ、十分な耐刷性が得られないといった問題があった。

#### 【0007】

##### 【特許文献1】

特開昭58-162389号公報

#### 【0008】

##### 【特許文献2】

特開平9-127683号公報

#### 【0009】

##### 【特許文献3】

特開平9-171249号公報

#### 【0010】

##### 【特許文献4】

特開平11-268225号公報

#### 【0011】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、感熱層を加熱して形成される画線部が高耐

刷性を有するネガ型CTP版を提供することにある。

【0012】

【発明が解決するための手段】

本発明者らは、感熱層に、親水性と疎水性とのバランスに優れるアルカリ可溶性の重合体を使用することで、耐刷性に優れる平版印刷版原版が得られることを見いだした。そして、該アルカリ可溶性重合体の親水性と疎水性とのバランスは、感熱層表面と水との接触角で判断できることも見いだした。

【0013】

即ち、本発明は、アルカリ可溶性の重合体、及び水を含有する感熱性組成物を、親水性表面を有する支持体表面に塗布乾燥して感熱層を形成した平版印刷版原版であって、ウィルヘルミー法による前記感熱層表面と25℃の水との前進接触角が70°～110°の範囲であり、且つ、150℃で3分間加熱した時の、前記感熱層表面と25℃の水との後退接触角が、加熱前の前記感熱層表面と25℃の水との後退接触角よりも大きく、且つ加熱前後の後退接触角差が1°よりも大きく40°よりも小さい平版印刷版原版を提供する。

【0014】

また、本発明は、上記記載の平版印刷版原版に、熱により画像潜像を形成した後、pH9～14のアルカリ性現像液を使用して現像することによる画像形成方法を提供する。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明で使用するアルカリ可溶性の重合体（以下、本発明で使用する重合体と略す。）とは、具体的には、カルボキシ基やスルホ基等の酸性基を有する、アルカリに可溶の重合体を指す。

本発明で使用する重合体は、水が貧溶媒となるように設計することが好ましい。水が良溶媒となるような、ポリアクリル酸、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール等の水溶性樹脂を使用したものは、本発明の接触角の範囲内にはいない。

本発明で使用する重合体が有する前記酸性基の量は、重合体を構成する単量体



単位の種類によって異なるが、樹脂固形分 100 g 中 70～900 ミリモルの酸性基を有していればよく、80～550 ミリモル有していることがより好ましい。

#### 【0016】

本発明で使用する重合体は、カルボキシ基やスルホ基等の酸性基を有する単量体を成分とする重合性組成物を、重合させて得られる。酸性基を有する単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸等が挙げられる。中でも、アクリル酸又はメタクリル酸を使用すると、他の単量体と共重合しやすく、樹脂の設計が容易となる。

#### 【0017】

前述のように、本発明においては、酸性基を有する単量体と、疎水性単量体とを共重合して用いるのが好ましい。疎水性単量体としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル等のメタクリル酸エステル類、スチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-メトキシスチレン、4-フェニルスチレン、4-クロロスチレン、3,4-ジクロロスチレン、4-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、4-n-ブチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、4-n-ヘキシルスチレン、4-n-オクチルスチレン、4-n-ノニルスチレン、4-n-デシルスチレン、4-ヒドロキシスチレン、4-アセトキシスチレン、4-クロロメチルスチレン及び p-n-ドデシルスチレン等のスチレン誘導体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。

疎水性単量体として、芳香環を有する単量体、アルキル鎖の短いメタクリル酸エステルから選ばれる単量体を用いると、保存安定性に優れた CTP 版が得られる。中でも、スチレン、スチレン誘導体、及びメタクリル酸メチルから選ばれる少なくとも一種の単量体を共重合用単量体として使用するのが好ましい。

#### 【0018】

前記酸性基を有する単量体は、重合後得られる重合体の酸性基量が、樹脂固形分 100 g 中 70～900 ミリモルとなるように使用するとよい。

重合体が、酸性基を有する単量体と疎水性単量体との共重合体であり、且つ重合体中の酸性基量が同じである場合、使用する単量体の種類によって、得られる重合体のアルカリへの溶解性が異なる。例えば、共重合単量体としてスチレン等の疎水性の高い単量体を使用すると、得られる重合体のアルカリ可溶性は低くなる傾向にあり、また、共重合単量体としてメタクリル酸メチル等の疎水性の低い単量体を使用すると、得られる重合体のアルカリ可溶性は高くなる傾向にある。本発明で使用する重合体のアルカリへの溶解性が高すぎると、得られる平版印刷版原版の感熱層表面と25℃の水との前進接触角が70°より小さくなり、画線部までもが現像液に溶解してしまい、画像が得られない。また、本発明で使用する重合体のアルカリへの溶解性が低すぎると、前進接触角が110°よりも大きくなり、現像不良あるいは現像不能となる。

このため、共重合単量体として疎水性の高い単量体を使用する時は、酸性基を有する単量体の使用量を増加させるとよい。また、共重合単量体として疎水性の低い単量体を使用する時は、酸性基を有する単量体の使用量を減少させるとよい。

#### 【0019】

より具体的には、例えば、単量体としてスチレンとアクリル酸の二成分を使用した重合体では、スチレン単位とアクリル酸単位との比率は60:40~85:15となるようにすればよく、メタクリル酸メチルとアクリル酸の二成分を使用した重合体では、メタクリル酸メチル単位とアクリル酸単位との比率は86:14~95:5となるようにすればよい。

本発明で使用する重合体は、これを構成する単量体単位として、スチレン単位、スチレン誘導体単位、及びメタクリル酸メチル単位から選ばれる少なくとも一種の単量体単位を構成成分として含有すると、平版印刷版原版の保存安定性に優れた平版印刷版原版が得られる。特に、スチレン単位を60~85質量%、アクリル酸単位又はメタクリル酸単位を40~15質量%からなる重合体を使用すると、高湿度下の保存安定性に優れた平版印刷版原版が得られる。

#### 【0020】

本発明で使用する重合体は、ガラス転移温度（以下、 $T_g$ と略す。）が40~

150℃の範囲であることが好ましく、50～140℃の範囲がより好ましく、60～130℃の範囲が最も好ましい。T<sub>g</sub>が40℃未満であると、画線部の硬度が十分ではなく、保存安定性や耐刷性に劣る傾向がある。一方、T<sub>g</sub>が150℃を越えると、画像形成に大きな熱量を必要とし、特にレーザー光を使用するときに実用的ではない。特に、T<sub>g</sub>が60～150℃、好ましくは60～130℃の範囲であると、室温での保存安定性に優れた平版印刷版原版を得ることができる。

#### 【0021】

本発明で使用する重合体の質量平均分子量は、5000以上であることが好ましく、10000以上であることがより好ましい。質量平均分子量が5000未満では、高耐刷性が低下する。

#### 【0022】

上記単量体の重合反応は、塊状重合、溶液重合等公知の方法が利用できる。中でも簡便な溶液重合が好ましく、使用する溶媒は有機溶媒であることが好ましい。有機溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類などが挙げられる。これらの有機溶媒は、2種類以上を混合して用いることもできる。

#### 【0023】

溶液重合の際に使用する重合開始剤は、公知のラジカル重合開始剤を用いればよく、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系重合開始剤、ベンゾイルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート等の過酸化物系重合開始剤などが挙げられる。

#### 【0024】

本発明で使用する重合体は、アルカリ性水溶液に溶解させて使用する。本発明で使用する重合体をアルカリ性水溶液に溶解させるには、例えば、必要に応じて前記重合体中の有機溶媒を除去した後、アルカリ性水溶液に溶解させればよい。

アルカリ性水溶液には、アンモニア、トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン等のアミン化合物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等のアルカリ性化合物を水に溶解させたものが使用できる。中でも、アンモニア又は低分子量のアミン化合物の水溶液を使用すると、優れた耐刷性を示す平版印刷版原版が得られる。特にアンモニアを使用した場合は、レーザー照射の熱で容易にアンモニアが揮散し、表面がより疎水性になりやすい。

アルカリ性水溶液の濃度は、本発明で使用する重合体が有する酸性基の量や、重合体を構成する単量体単位の種類により一概には決められないが、一般に 0.1～20 質量%の濃度のアルカリ性水溶液を使用する。また、本発明で使用する重合体は、乾燥固形分が 10～40 質量%の溶液となるように濃度を調節するとよい。

#### 【0025】

本発明で使用する感熱性組成物は、光を吸収して熱を発生する物質を加えると、レーザー光を使用して画像潜像を形成することができる。光を吸収して熱を発生する物質とは、画像潜像を形成する際に使用するレーザー波長を含む領域に吸収がある物質であり、具体的には 500 nm から 3000 nm に極大吸収波長 ( $\lambda_{max}$ ) を有する化合物である。特に 760 nm～3000 nm の近赤外から遠赤外領域に極大吸収波長 ( $\lambda_{max}$ ) を有する化合物（以下、IR 吸収剤と略す）を使用すると、平版印刷版原版を明室下で取り扱うことができ、より好ましい。

IR 吸収剤としては、カーボンブラック、フタロシアニン、ナフタロシアニン、シアニン等の顔料や染料、ポリメチン系顔料や染料、スクワリリウム色素などの赤色吸収剤、銅イオン錯体、アンチモンをドーピングした酸化スズの微粒子などの有機又は無機の赤外線吸収剤が挙げられる。これらは単独で用いても、二種以上を混合して用いてもよい。本発明で使用する感熱製組成物への IR 吸収剤の添加量は、使用する光源の波長領域における感熱性組成物の吸光度が 0.5～3 程度となるように調節するが、具体的には不揮発分に対して 0.5～50 質量%の範囲が好ましく、1～30 質量%の範囲がより好ましい。0.5 質量%より少ないと熱の発生が少ないために、画像が十分に形成されず、また、50 質量%より多

い場合は、平版印刷版原版がもろくなり表面が傷つきやすく、耐刷性を低下させたり、非画線部の汚れが生じやすくなったりする。

#### 【0026】

I R吸収剤が水溶性である場合は、前記重合体のアルカリ性水溶液に直接添加し、混合すればよい。また、I R吸収剤が水溶性でない場合は、前記重合体のアルカリ性水溶液に、予め少量の有機溶媒に溶解したI R吸収剤を添加し、混合すればよい。混合方法としては、公知の、超音波分散機、サンドミル、ボールミル、ペイントコンディショナーなどの分散機を使用することができる。

このようにして、本発明で使用する感熱性組成物を得ることができる。

#### 【0027】

本発明で使用する感熱性組成物は、着色してあると、現像後の画像を視認することができる。着色剤としては、例えば、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン、ビクトリアブルー、メチレンブルー、エチルバイオレット、ローダミンB等の染料、あるいは、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ジオキサジンバイオレット、キナクリドンレッド等の顔料を使用することができる。該着色剤は、通常、感熱性組成物の不揮発分に対し、0.1～10質量%の範囲で使用する。着色剤は、前記I R吸収剤と同様の方法で、感熱性組成物に添加することができる。

#### 【0028】

本発明で使用する感熱性組成物は、親水性表面を有する支持体表面に界面活性剤等を特別使用せずに塗装でき、平滑で良好な塗装面が得られる。そのため、通常の使用においては特別な助剤を必要とはしないが、例えば、粘度調整のための天然水溶性高分子や合成水溶性高分子；レベリング剤；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン等の水溶性の有機溶媒；アクリルアミド、メチロールアクリルアミド、メチロールメタクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸ヒドロキシエチル、又はメタアクリル酸ヒドロキシエチルのホモポリマーおよびコポリマー、無水マレイン酸／メチルビニルエーテル重合体、ゼラチン、多糖類等の天然高分子等の親水性結合剤、完全ケン化又は部分ケン化ポリビニルアルコール、各種界面活性剤等を、必要に応じて添加してもよい。

## 【0029】

本発明で使用する感熱性組成物は、水を必須成分とする。前記感熱性組成物から得られる感熱層は、150℃で3分加熱することによって、化学反応を伴うことなくアルカリ性現像液に対して不溶となる。その理由は明らかではないが、水を必須成分として含有するアルカリ性水性媒体中で、前記重合体の分子鎖が、酸性基を外側にしたゆるい「糸まり」状の微細構造を形成しているものと推測される。この微細構造は、感熱層を形成されても保持されるが、感熱層に、分子鎖のミクロブラウン運動が起こりうるような熱が加わると、力学緩和現象がおこり「糸まり」が融解し、外側に極在化していた酸性基が均一に拡散してしまうため、アルカリ性現像液に対して不溶となり、画像が形成されるものと考えられる。

従って、前記感熱性組成物が水を含有せず、有機溶媒のみであるときは、重合体が均一に溶解して微細構造を形成しないので、得られる感熱層は加熱の有無にかかわらず、アルカリ性現像液に不溶である。本発明で使用する感熱性組成物は、水に相溶性のある有機溶媒を含有していてもよいが、その含有量は前記重合体の微細構造を消滅させない範囲でなければならない。しかし、感熱性組成物が水を含有していても、高沸点の有機溶媒を多量に使用すると、感熱性組成物を支持体上に塗布、乾燥する際、水が先に揮発する結果、残留した有機溶媒によって重合体の微細構造が均一化されるため現像が困難となる。したがって、有機溶媒としては、比較的低沸点の、樹脂を溶解しにくい有機溶媒が好ましく使用でき、このような有機溶媒として、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、プロパノールなどの低沸点のアルコール類などが挙げられ、感熱性組成物中に40質量%以下、より好ましくは、20%以下となるような量で使用できる。また、2-メトキシエタノールなどの比較的高沸点のアルコール類、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランなど、前記重合体を溶解しやすい溶媒は、10%以下、より好ましくは、5%以下で使用する事が好ましい。感熱性組成物中で、重合体の微細構造を崩さないように、溶媒を選択する必要がある。

## 【0030】

本発明で使用する感熱性組成物は、好ましくは不揮発成分が1～50質量%となるように調製した後、親水性表面を有する支持体上に乾燥後の塗膜厚が0.5

～10  $\mu$ mとなるように塗布後、乾燥して、平版印刷版原版が得られる。

#### 【0031】

支持体の基材としては、例えば、アルミニウム、亜鉛、ステンレス、鉄等の金属板類；ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール、ポリエチレン等のプラスチックフィルム類、合成樹脂を熔融塗布あるいは合成樹脂液を塗布した紙やプラスチックフィルムに真空蒸着やラミネート等の方法によって親水性金属で被覆した複合支持体等が挙げられる。これらは、必要に応じて表面に親水層を設けるか、親水化処理を施した後、親水性表面を有する支持体として使用する。これらのうち、特にアルミニウム板や、プラスチックフィルム表面をアルミニウムで被覆した複合支持体の使用が好ましい。支持体がアルミニウム板である場合は、表面の保水性を高め、感熱層との密着性を向上させる目的で、砂目立てや陽極酸化処理等の表面処理をしてあることが望ましい。

#### 【0032】

塗布方法としては例えば、スピンコーター等による回転塗布法、ディップ塗布法、ロール塗布法、カーテン塗布法、ブレード塗布法、エアナイフ塗布法、スプレー塗布法、バーコーター塗布法等が挙げられる。

支持体表面に本発明で使用する感熱層組成物を塗布した後、乾燥して感熱層を形成する。乾燥方法は、常温で乾燥させる方法、真空乾燥機で乾燥させる方法、温風乾燥機、赤外線乾燥機等を使用し、熱で乾燥させる方法等がある。熱で乾燥させる場合は、乾燥温度を、本発明で使用する重合体の $T_g$ を越えないように設定する。具体的には、30～150℃で10秒から10分間乾燥させるのが好ましいが、本発明で使用する重合体の $T_g$ が150℃より低い場合は、上限温度を該 $T_g$ より10℃低い温度に設定するとよい。特に150℃付近で乾燥させる場合は、感熱層の現像性が低下しないように、より短時間で乾燥させることが好ましい。

#### 【0033】

本発明で使用する重合体の親水性と疎水性とのバランスが適切な範囲にあることは、該重合体を使用した印刷原版の、感熱層と水との接触角から確認すること

ができる。本発明の平版印刷版原版においては、その感熱層表面と 25℃の水との前進接触角が 70° ~ 110° の範囲であり、且つ、150℃で3分間加熱した時の前記感熱層表面と 25℃の水との後退接触角が、加熱前の前記感熱層表面と 25℃の水との後退接触角よりも大きく、加熱前後の後退接触角差が 1° よりも大きく 40° よりも小さい場合に、保存安定性に優れ、かつ該印刷原版から得られる刷版は耐刷性に優れる。

#### 【0034】

接触角法は、固体表面の“ぬれ”を評価する方法である。液滴法、気泡法等の、固体平板に付着した液体の接触角を直接測定する方法や、ウィルヘルミーの垂直板法等の、動的接触角を間接的に測定する方法が一般的であり、本発明においては、ウィルヘルミーの垂直板法を使用する。

前進接触角とは、図1に示すように、固体平板2の表面に液体1を接触させた後、接触面積を広げる際の、固体平板2表面と、液体が接触する部分における液体表面の接線3とが作る角度をいう。接触面積の直径が  $d_1$  から  $d_2$  へと大きくなったとき、即ち、接触面積が広がった時の接触角  $\theta_2$  が、前進接触角である。

また、後退接触角とは、図2に示すように、固体平板5の表面に液体4を接触させた後、接触面積を狭める際の固体平板5の表面と、液体が接触する部分における液体4表面の接線6とが作る角度をいう。接触面積の直径が  $d_3$  から  $d_4$  に小さくなったとき、即ち、接触面積が狭まった時の接触角  $\theta_4$  が、後退接触角である。

一般に、前進接触角は後退接触角より大きい。また、接触角が小さいほど、表面が濡れやすく、親水性であることを意味し、接触角が大きいほど、表面が濡れにくいことを意味する。

ウィルヘルミーの垂直板法は、板状試料を液面に浸漬していく際の力 ( $f$ ) と試料の浸漬深さ ( $y$ ) を連続的に測定することによって前進接触角を、液面に浸漬した板状試料を引き上げていく際の力 ( $f$ ) と試料の浸漬深さ ( $y$ ) を測定することによって後退接触角を、それぞれ式(1)から求めることができる。本法は、面全体を平均化した値として測定できるために再現性がよく、前進接触角、後退接触角を連続的に、また、繰り返し測定することが容易にできる。



【0035】

【式1】

$$f = p\gamma \cos \theta - A\rho y \quad (\text{式1})$$

( $p$ : 試料の水平周長  $\gamma$ : 液体の表面張力  $\theta$ : 接触角  $A$ : 試料の断面積

$\rho$ : 液体の密度  $y$ : 試料の浸漬深さ)

【0036】

ウィルヘルミーの垂直板法を利用して前進接触角、後退接触角を測定する際は、水と接触する板状試料全面に試料が塗布されていることが望ましい。本発明の平版印刷版原版の接触角を、ウィルヘルミーの垂直板法で測定する場合、基板の両面に感剤が塗布されている平版印刷版原版では、所定の大きさに裁断して得られる試料をそのまま測定すればよい。また、基板の片面に感剤が塗布された平版印刷版原版では、平版印刷版原版の感剤層でない面同士を適当な接着剤で貼り合わせた後、試料を所定の大きさに裁断して得られる試料を測定すればよい。

試料端面は、感剤が塗布されていないが、平版印刷版原版の板厚は、一般に0.1～0.5mmと比較的薄く、試料の水平周の長さを10倍以上とすることによって、すなわち、試料片を0.5cm角以上、より好ましくは1cm角以上とすることによって、その影響を無視することができる。

【0037】

感熱層表面を150℃で3分間加熱するには、150℃に加熱した温風乾燥機中に、平版印刷版原版を3分間静置する。加熱後は、自然放冷あるいは、強制的に放冷させる。その後、ウィルヘルミー法により接触角を測定する。図3に、それぞれのTgの異なる二種類のアルカリ可溶性重合体を含有する本発明の平版印刷版原版の経時変化を表す。感熱層表面を150℃に加熱した場合、3分後にはTgの変化が殆どなくなることがわかる。

【0038】

本発明の平版印刷版原版は、前記感熱層表面と25℃の水との前進接触角が70°～110°の範囲を満たし、且つ、150℃で3分間加熱した時の、前記感熱層表面と25℃の水との後退接触角が、加熱前の前記感熱層表面と25℃の水

との後退接触角よりも大きく、加熱前後の後退接触角差が $1^{\circ}$ よりも大きく $40^{\circ}$ よりも小さい。加熱前後の後退接触角差が $1^{\circ}$ よりも小さいものは、現像不能であり、加熱前後の後退接触角差が $40^{\circ}$ よりも大きいものは、感熱層表面が粗く、耐刷性が低い。

#### 【0039】

前記接触角の条件を満たす、本発明の平版印刷版原版が、何故耐刷性に優れるのかについては、いろいろな理由が考えられる。

本発明の平版印刷版原版を使用して刷版をえるには、該印刷原版の感熱層にレーザーあるいはサーマルヘッドで熱を加えて画像潜像を形成する。これを現像処理すると、感熱層の加熱された部分は現像液に不溶となって、画線部となり、その他の部分は現像液に溶解して除去される。

平版印刷版原版と $25^{\circ}\text{C}$ の水との前進接触角が $70^{\circ}$ より小さいということは、画線部となった感熱層の親水性が高い、あるいは、表面粗さが大きいということの意味する。感熱層の親水性が高いと、印刷中の湿し水によって画線部が浸食されてしまい十分な耐刷性が得られず、表面粗さが大きいと、局部的に大きな力が加わり、この場合も十分な耐刷性が得られないと考えられる。

一方、平版印刷版原版と $25^{\circ}\text{C}$ の水との前進接触角が $110^{\circ}$ より大きいということは、加熱されなかった感熱層の親水性が低いことを意味する。感熱層の親水性が低いと、現像不能か、あるいは現像不良による地汚れを発生しやすい。

即ち、前進接触角が $70^{\circ} \sim 110^{\circ}$ の範囲を満たすものは、感熱層が、アルカリ現像に適した、親水性と疎水性のバランスに優れており、かつ、表面粗さの少ない版であると考えられる。中でも、前進接触角が $75 \sim 110^{\circ}$ の範囲が好ましく、 $80 \sim 105^{\circ}$ の範囲が最も好ましい。

#### 【0040】

一方、後退接触角は、加熱前後で変化し、 $150^{\circ}\text{C}$ で3分間加熱した時の感熱層は、後退接触角が大きくなる。

一般に、後退接触角が高いものは、表面が疎水性であることを示す。即ち、加熱により後退接触角が高くなるということは、加熱により、感熱層表面が疎水性に変化することを示している。感熱層表面が疎水性に変化するためには、感熱層

表面がより滑らかになるように変化する、あるいは、表面と水との親和性が低下し、化学的に疎水性になる、の二つの場合が考えられる。

#### 【0041】

##### 1. 加熱により、感熱層表面がより滑らかに変化する理由

本発明で使用する重合体にとって、水は貧溶媒となる。即ち、本発明で使用する重合体をアルカリ性水溶液に溶解させると、該重合体は水中で、前記重合体の分子鎖が、酸性基を外側にしたゆるい「糸まり」状の微細構造を形成するものと推測される。従って、これを支持体表面に塗布乾燥して得られた感熱層も、この微細構造を維持している。原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: 以下、AFMと略す) で観察すると、感熱層表面に、ナノスケールの凹凸が形成されていることが観察できる。これは、分子鎖の部分的な「糸まり」が表面に浮き出て、ナノスケールの凹凸を形成していると推定できる。該感熱層を150℃で3分間加熱すると、加熱後の感熱層表面は、表面の凹凸が僅かながら小さくなっていることがAFMで観察できる。これは、分子鎖の部分的な「糸まり」が、熱によって消滅もしくは小さくなることを意味する。加熱温度150℃は、本発明で使用する重合体にとってはT<sub>g</sub>以上もしくはT<sub>g</sub>近傍の温度であり、重合体の分子鎖がミクロブラウン運動を起こしうる温度である。このことから、150℃で3分間加熱すると、感熱層中の重合体は緩和され、「糸まり」状の分子鎖がほどけて伸長し、内部の微細構造が均一になるものと推測される。部分的な「糸まり」状の微細構造がなくなるので、感熱層表面はより滑らかになり、この結果後退接触角が高くなるのだと推測できる。

この推測は、本発明で使用する重合体を良溶媒である有機溶媒に溶解させた組成物からなる感熱層において、150℃で3分間加熱後の後退接触角が変化しないことから説明できる。

本発明では、ポリアクリル酸、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール等は、本発明で使用する重合体として使用することができないが、これらの重合体は、水が良溶媒となってしまうため、加熱前に、既に感熱層内の分子鎖が均一になってしまい、加熱しても力学緩和現象がおこらないからであろうと推測される。

**【 0 0 4 2 】****2. 加熱により、感熱層表面が疎水性になる理由**

本発明で使用する重合体は、アルカリ性水溶液中で酸性基を外側にしたゆるい「糸まり」状の微細構造を形成していると考えられ、これを支持体表面に塗布乾燥して得られた感熱層表面には、酸性基が局在化していると推定できる。感熱層を加熱すると、表面に分布していた酸性基が感熱層内部に入り込み、従って表面が疎水性になると考えられる。

酸性基を中和しているアンモニア等の塩基性化合物が加熱により揮散し、表面が疎水性になるという考え方もあるが、本発明の平版印刷版原版は、真空乾燥等によって、アンモニア等の塩基性化合物を感熱層中に殆ど含まない平版印刷版原版であっても、熱によって画像潜像を形成した後、現像することによって画像形成することができる。このことから、アンモニア等の揮散が画像形成の直接の因子ではない。

即ち、本発明の平版印刷版原版は、従来のアンモニアの揮発、あるいは、粒子融着とは全く異なるメカニズムによって画像形成されると推定できる。

**【 0 0 4 3 】**

本発明の平版印刷版原版は、ウィルヘルミーの垂直板法で、浸漬、引き上げを繰り返し行っても、一定の前進接触角、後退接触角を示し、接触角の変化が生じないような平版印刷版原版が好ましい。

また、ウィルヘルミーの垂直板法で、浸漬、引き上げを繰り返し行うような、繰り返し測定をしたとき、一回目の前進接触角、後退接触角の測定値に比べて、二回目の測定値が低下し、二回目以降の測定値がほぼ一定となるような平版印刷版原版では、その低下率が30%以下であれば、本発明の平版印刷版原版として好ましく使用することができる。二回目以降の測定値の低下率が30%を越えてしまうと、耐刷性に劣る傾向にあり、特に、二回目以降の測定値の低下率が50%を越えてしまうものは、感熱層自体が水を吸着あるいは吸収する傾向にあるため、好ましくない。さらに、繰り返し測定によって、測定値が徐々に低くなる様な平版印刷版原版は、親水性が高く、耐刷性に劣る傾向にある。

**【 0 0 4 4 】**

本発明の平版印刷版原版に、画像情報に基づいて、レーザーあるいはサーマルヘッド等で画像潜像を形成した後、 $\text{pH } 9 \sim 14$  のアルカリ性現像液を使用して現像することによって、画像を形成することができる。また、感熱層中に、光を吸収して熱を発生する物質を含有させた場合は、レーザー光を照射して画像潜像を形成した後、現像液を用いて現像することによって、より高解像度の画像を得ることができる。

画像潜像を形成する際に使用するレーザーとしては、発振波長が  $500 \text{ nm}$  から  $3000 \text{ nm}$  のレーザーが挙げられる。特に  $760 \text{ nm} \sim 3000 \text{ nm}$  の近赤外から遠赤外領域に最大強度を有するレーザーを使用すると、平版印刷版原版を明室下で取り扱うことができるという利点がある。このようなレーザーとしては、例えば半導体レーザー、YAGレーザーが挙げられる。これらのレーザーは、使用する光を吸収して熱を発生する物質の吸収波長と対応させて使用する。

#### 【0045】

本発明の平版印刷版原版の感熱層に画像潜像を形成した後、未露光部をアルカリ性現像液で溶解除去することにより現像する。アルカリ性現像液としてはアルカリ性物質の水溶液が好ましい。アルカリ性物質としては、例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、第二又は第三リン酸のナトリウム、カリウム又はアンモニウム塩、メタケイ酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア等の無機のアリカリ化合物；モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、 $n$ -ブチルアミン、ジ- $n$ -ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン等の有機のアリカリ化合物が挙げられる。

#### 【0046】

現像液中のアリカリ性物質の含有量は、 $0.005 \sim 10$  質量%の範囲が好ましく、 $0.05 \sim 5$  質量%の範囲が特に好ましい。これらの現像液には、必要に応じて、有機溶媒；亜硫酸カリウム、亜硫酸ナトリウム等の水溶性亜硫酸塩；アリカリ可溶性ピラズロン化合物、アリカリ可溶性チオール化合物等のヒドロキシ

芳香族化合物；ポリリン酸塩、アミノポリカルボン酸類等の硬水軟化剤；イソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム、*n*-ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム等の各種界面活性剤や各種消泡剤を使用することもできる。

#### 【0047】

該アルカリ性現像液は、市販されているネガ型PS版用又はポジ型PS版用の現像液を使用しても構わない。本発明の平版印刷版原版は、市販のPS版に使用するpH13.5～14の現像液でも、また、より希薄な低pHの現像液でも、使用する樹脂を選択することにより使用できるが、pH9より低い希薄な現像液で現像できる平版印刷版原版は、耐水性に劣り、湿し水を使用した印刷時に感熱層の劣化を生じ、耐刷性の低下をもたらす。

#### 【0048】

本発明の平版印刷版原版は、熱により画像潜像を形成した後、前述のアルカリ性現像液に浸漬して現像する。このときの現像液の温度は、15～40℃の範囲が好ましく、浸漬時間は1秒～2分の範囲が好ましい。必要に応じて、現像中に軽く表面を擦ることもできる。

#### 【0049】

現像後水洗し、更に必要に応じて水系の不感脂化剤を塗布する。水系の不感脂化剤としては、例えば、アラビアゴム、デキストリン、カルボキシメチルセルロース等の水溶性天然高分子やポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸等の水溶性合成高分子等の水溶液が挙げられ、必要に応じて酸や界面活性剤等を加えることができる。不感脂化剤を塗布した後、平版印刷版原版を乾燥して、刷版が完成する。

#### 【0050】

これらの工程は一工程ずつ実施しても良いが、実際には画像露光機や自動現像機を使用して連続して行うことが好ましい。例えば、YAGレーザーや赤外線半導体レーザー等のレーザーを光源とした画像露光機に本発明の平版印刷版原版を装着し、コンピュータからのデジタル情報を直接該印刷版原版上に画像書き込みを行って画像潜像を形成する。その後自動現像機を使用して現像することによって、刷版が得られる。

## 【0051】

## 【実施例】

以下、実施例を用いて本発明を更に具体的に説明する。なお、不揮発成分、質量平均分子量、T<sub>g</sub>、接触角、窒素含有率、及び耐刷性は、下記の方法で測定した。

## 【0052】

## [不揮発成分の測定]

試料約1gを130℃の乾燥機で1時間乾燥し、乾燥前後の質量を測定し、試料中に含まれる不揮発成分の割合を算出した。

## 【0053】

## [質量平均分子量の測定]

ウオーターズ社製のゲル浸透クロマトグラフィー測定装置「610示差屈折計システム」（以下、GPCと略す。）により測定し、ポリスチレン換算分子量として記した。

## 【0054】

[T<sub>g</sub>の測定]

島津製作所社製の示差走査熱量計「島津熱流束示差走査熱量計DSC-50」（以下、DSCと略す。）を使用し、試料を昇温速度10℃/分で150℃に昇温後、液体窒素で0℃以下に急冷し、再度10℃/分で150℃まで昇温し、吸熱し始める点をT<sub>g</sub>とした。対照試料としてはアルミナを使用した。

## 【0055】

## [平均粒径の測定]

米マイクロトラック社製のレーザードップラー式粒度分布計「マイクロトラックUPA-150」で平均粒径を測定した。

## 【0056】

## [ウィルヘルミー (Wilhelmy) の垂直板法による接触角の測定]

10cm角に裁断した二枚の平版印刷版原版を、感熱層が外側となるように接着剤で貼り合わせ、2cm角に切り出し、測定試料とした。独クルス社製の自動表面張力計「K12」を用い、該測定試料を25℃の蒸留水中に、測定する面が

液面と垂直になるように毎分 6 mm の速度で浸漬して前進接触角を測定した後、毎分 6 mm の速度で引き上げて後退接触角を測定した。

#### 【0057】

##### [窒素含有率の測定]

平版印刷版原版を  $0.5 \times 1 \text{ cm}$  に裁断し、アルゴン-酸素気流中で  $800 \sim 900^\circ\text{C}$  で燃焼させ、発生した一酸化窒素をオゾンで二酸化窒素に酸化する際の化学発光量を、三菱化学（株）社製の化学発光検出装置「TOX-100」を用いて測定した。別途測定した検量線から該試料中の窒素含有量を、燃焼前後の試料の秤量から感熱層の試料質量をそれぞれ求め、感熱層の窒素含有率を計算した。尚、ここで測定している窒素は、感熱層中のアルカリ性化合物及び IR 吸収剤に由来するものである。

#### 【0058】

##### [親水性表面を有する支持体の作成]

A2 サイズで厚さ  $0.3 \text{ mm}$  厚のアルミニウム板表面をパミストンの水懸濁液を用いてナイロンブラシで研磨して、その表面を砂目立てし、次いで  $20\%$  硫酸電解液中、電流密度  $2 \text{ A/dm}^2$  で陽極酸化して、 $2.7 \text{ g/m}^2$  の酸化被膜を形成した後、水洗し、乾燥させて、親水性表面を有する支持体を得た。

#### 【0059】

##### [促進耐刷試験による耐刷性の評価方法]

TOHAMA 社製の平版印刷機「N-600 輪転機」に試験用刷版を装着し、印刷速度を  $12 \text{ 万部/時間}$ 、印圧を  $0.25$  として印刷した。印刷用紙には中越パルプ新聞用ザラ紙を、インキには大日本インキ化学工業社製の新聞用墨インキ「MKHS-EZ」を、湿し水には大日本インキ化学工業社製の「FST-212」の  $2\%$  水溶液を使用した。

#### 【0060】

##### <重合体合成例 1>

攪拌装置、還流装置、温度計付き窒素導入管及び滴下装置を備えた容量  $1 \text{ L}$  の四つ口フラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（以下、PGMEA と略す。） $300 \text{ g}$  を仕込み、窒素雰囲気中、攪拌しながら  $12$



5℃まで昇温した後、スチレン230g、アクリル酸70g、ジ-tert-ブチルペルオキシド15gの混合物を3時間かけて滴下した。滴下後、さらに6時間攪拌を続けることによって、不揮発成分が50%、質量平均分子量40000、Tg125℃のアルカリ可溶性の重合体（以下、重合体1と略す。）のPGMEA溶液を得た。

#### 【0061】

##### <重合体合成例2>

攪拌装置、還流装置、温度計付き窒素導入管及び滴下装置を備えた容量1Lの四つ口フラスコに、PGMEA300gを仕込み、窒素雰囲気中、攪拌しながら125℃まで昇温した後、スチレン60g、メタクリル酸メチル147g、メタクリル酸ブチル66g、アクリル酸27g、ジ-tert-ブチルペルオキシド15gの混合物を3時間かけて滴下した。滴下後、さらに6時間攪拌を続けることによって、不揮発成分が50%、質量平均分子量35000、Tg82℃のアルカリ可溶性の重合体（以下、重合体2と略す。）のPGMEA溶液を得た。

#### 【0062】

##### <重合体合成例3>

前記重合体1の調製における、スチレン230g、アクリル酸70gに代えて、スチレン246g、アクリル酸54gを使用した以外は、重合体1の合成と同様の操作を行い、不揮発成分50%、質量平均分子量35,000、Tg108℃のアルカリ可溶性の重合体（以下、重合体3と略す。）のPGMEA溶液を得た。

#### 【0063】

##### <重合体合成例4>

攪拌装置、還流装置、温度計付き窒素導入管及び滴下装置を備えた容量1Lの四つ口フラスコに、PGMEA300gを仕込み、攪拌しながら125℃まで昇温した後、メタクリル酸メチル230g、アクリル酸30g、メタクリル酸40g、ジ-tert-ブチルペルオキシド15gの混合物を3時間かけて滴下した。滴下後、さらに6時間攪拌を続けることによって、不揮発成分が50%、質量平均分子量35,000、Tg126℃のアルカリ可溶性の重合体（以下、重合体4

と略す。)のPGMEA溶液を得た。

#### 【0064】

##### <重合体合成例5>

攪拌装置、還流装置、温度計付き窒素導入管及び滴下装置を備えた容量1Lの四つ口フラスコに、メチルエチルケトン（以下、MEKと略す。）300gを仕込み、攪拌しながら80℃まで昇温した後、メタクリル酸メチル230g、アクリル酸30g、メタクリル酸40g、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート12gの混合物を3時間かけて滴下した。滴下6時間後、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート1.5gを加え、さらに4時間後、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート1.5gを加え、4時間攪拌を続けることによって、不揮発成分が50%、質量平均分子量20000、Tg115℃のアルカリ可溶性の重合体（以下、重合体5と略す。）のMEK溶液を得た。

#### 【0065】

##### <重合体合成例6>

前記重合体1の調製における、スチレン230g、アクリル酸70gに代えて、スチレン260g、アクリル酸40gを使用した以外は、重合体1の合成と同様の操作を行い、不揮発成分50%、質量平均分子量35,000、Tg104℃のアルカリ可溶性の重合体（以下、重合体6と略す。）のPGMEA溶液を得た。

#### 【0066】

##### <重合体合成例7>

攪拌装置、還流装置、温度計付き窒素導入管および滴下装置2つを供えた容量1Lの4つ口フラスコに、蒸留水150g、メタクリル酸メチル0.22g、日本乳化剤社製の乳化剤「NEWCOL560SF」0.44gを仕込み、窒素雰囲気中、攪拌しながら80℃まで昇温した後、メタクリル酸メチル0.44gを加えさらに15分攪拌を続けた。次いで過硫酸アンモニウム0.15gを蒸留水5gに溶解した溶液を加え、15分間攪拌を続けた。次いで、メタクリル酸メチル22g、乳化剤「NEWCOL560SF」1g、0.15gの過硫酸アンモ

ニウムを蒸留水 50 g に溶解した溶液を 2 時間かけて滴下した。滴下後、更に 3 時間攪拌を続けることによって、不揮発成分が 50 %、T g 100 °C、平均粒径 100 nm のポリメタクリル酸メチル粒子の水分散液を得た。

#### 【0067】

##### <感熱性組成物 A の調製>

攪拌装置、溶剤留去装置を備えた容量 500 mL の四つ口フラスコに、重合体合成例 1 で得られた重合体 1 の P G M E A c 溶液 300 g を入れ、窒素雰囲気中、攪拌しながら常圧で 200 °C まで昇温した。その後、徐々に減圧しながら P G M E A c を留去した。減圧度が 0.03 MP a に達し、溶剤が留去しなくなった時点で常圧に戻した。溶融状態の共重合体を冷却後、粉碎して、重合体 1 の固形物を得た。攪拌装置、還流装置、温度計付き窒素導入管を備えた容量 500 mL の四つ口フラスコに、該重合体 1 の固形物 50 g、25 % アンモニア水 10 g、水 218 g を仕込み、90 °C に保ちながら攪拌し、重合体 1 アンモニウム塩の 18 % 水溶液（以下、これを感熱性組成物 A という。）を得た。

#### 【0068】

##### <感熱性組成物 B の調製>

感熱性組成物 A 20 g に、I R 吸収剤として 4-メチルベンゼンスルホン酸 2-(2-(2-クロロ-3-((1,3-ジヒドロ-1,1,3-トリメチル-2H-ベンズ(e)インドール-2-イリデン)エチリデン)-1-シクロヘキセン-1-イル)エテニル)-1,1,3-トリメチル-1H-ベンズ(e)インドリウム 280 mg、着色剤としてクリスタルバイオレット 40 mg を、エタノール 4 g と 2-メトキシエタノール 1 g との混合溶媒に溶解させたものを攪拌しながら加え、感熱性組成物 B を得た。

#### 【0069】

##### <感熱性組成物 C の調製>

前記感熱性組成物 A の調製における、25 % アンモニア水 10 g、水 218 g に代えて、ジメチルエタノールアミン 13 g、水 215 g を使用した以外は、感熱性組成物 A の調製と同様の操作を行い、重合体 1 のジメチルエタノールアミン塩の 18 % 水溶液を得た。この水溶液 20 g を用いて、感熱性組成物 B の調製と

同様の操作を行い、感熱性組成物 C を得た。

#### 【0070】

##### <感熱性組成物 D の調製>

攪拌装置、溶剤留去装置を備えた容量 500 mL の四つ口フラスコに、重合体合成例 2 で得られた重合体 2 の PGMEA c 溶液 300 g を入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら常圧で 200℃まで昇温した。その後、徐々に減圧しながら PGMEA c を留去し、減圧度が 0.03 MPa に達し、溶剤が留去しなくなった時点で常圧に戻した。溶融状態の共重合体を冷却後、粉碎して、重合体 2 の固形物を得た。

攪拌装置、還流装置、温度計付き窒素導入管を備えた容量 500 mL の四つ口フラスコに、該重合体 2 の固形物 50 g、25%アンモニア水 4 g、水 224 g を仕込み、90℃に保ちながら攪拌して重合体 2 を溶解し、重合体 2 のアンモニウム塩の 18%水溶液を得た。この水溶液 20 g に、山本化成社製の IR 吸収剤「YKR-3070」0.3 g、クリスタルバイオレット 40 mg、エタノール 4 g と 2-メトキシエタノール 1 g を加えた後、超音波分散機で 5 分間分散処理し、感熱性組成物 D を得た。

#### 【0071】

##### <感熱性組成物 E の調製>

前記感熱性組成物 A の調製における、25%アンモニア水 10 g、水 218 g に代えて、25%アンモニア水 7.5 g、水 220 g を使用した以外は、感熱性組成物 A の調製と同様の操作を行い、重合体 1 アンモニウム塩の 18%水溶液を得た。この水溶液 20 g を用いて、感熱性組成物 D の調製と同様の操作を行い、感熱性組成物 E を得た。

#### 【0072】

##### <感熱性組成物 F の調製>

前記感熱性組成物 A の調製における、重合体 1 の PGMEA c 溶液 300 g に代えて、重合体 3 の PGMEA c 溶液 300 g を使用し、25%アンモニア水 10 g、水 218 g に代えて、25%アンモニア水 8.5 g、水 220 g を使用した以外は、感熱性組成物 A の調製と同様の操作を行い、重合体 3 アンモニウム塩

の 18% 水溶液を得た。この水溶液 20 g を用いて、感熱性組成物 D の調製と同様の操作を行い、感熱性組成物 F を得た。

【0073】

＜感熱性組成物 G の調製＞

前記感熱性組成物 A の調製における、重合体 1 の PGMEA c 溶液 300 g の代わりに、重合体 4 の PGMEA c 溶液 300 g を使用した以外は、感熱性組成物 A の調製と同様の操作を行い、重合体 4 アンモニウム塩の 18% 水溶液を得た。この水溶液 20 g を用いて、感熱性組成物 D の調製と同様の操作を行い、感熱性組成物 G を得た。

【0074】

＜比較例用感熱性組成物 H の調製＞

重合体合成例 1 で得た重合体 1 の PGMEA c 溶液 8 g に、更に PGMEA c 19 g を加え、感熱性組成物 H を得た。

【0075】

＜比較例用感熱性組成物 I の調製＞

攪拌装置、還流装置、温度計付き窒素導入管及び滴下装置を備えた容量 500 mL の四つ口フラスコに、感熱性組成物 A の調製で得た重合体 1 の固形物 100 g、MEK 100 g を加え、80℃で 2 時間攪拌し、重合体 1 の MEK 溶液を得た。該溶液 100 g に、5% アンモニア 10 g を加え、次に攪拌しながら水 500 g をゆっくり加え、転相乳化を経て、MEK を含有する水分散体を得た。減圧しながら MEK および過剰の水を留去させ、平均粒径 200 nm、乾燥固形分 18% の水分散液を得た。この水分散液 20 g に、山本化成社製の IR 吸収剤「YKR-3070」0.3 g、エタノール 5 g を加え、1 mm ジルコニアビーズ 180 g とともにペイントコンディショナーで 1 時間攪拌した後、ジルコニアビーズを濾過除去し、感熱性組成物 I を得た。

【0076】

＜比較例用感熱性組成物 J の調製＞

重合体合成例 5 で得た重合体 5 の MEK 溶液 100 g に 5% アンモニア水 7 g を加え、攪拌しながら水 500 g をゆっくり加え、転相乳化を経て、MEK を含

有する重合体5の水分散体を得た。減圧しながらMEK、および過剰の水を留去させ、平均粒径200nm、乾燥固形分18%の重合体5の水分散液を得た。この水分散液20gに、山本化成社製のIR吸収剤「YKR-3070」0.3g、エタノール5gを加え、1mmジルコニアビーズ180gとともにペイントコンディショナーで1時間攪拌した後、ジルコニアビーズを濾過除去し、感熱性組成物Jを得た。

#### 【0077】

##### <比較例用感熱性組成物Kの調製>

和光純薬工業社製の平均分子量が5000のポリアクリル酸20gを水80gに溶解し、感熱性組成物Kを得た。

#### 【0078】

##### <比較例用感熱性組成物Lの調製>

重合体合成例7で得たポリメタクリル酸メチル粒子の水分散液11.25gに、攪拌しながら、オリエンタル化学社製のカーボンブラックの15%水分散液「BONJET BLACK CW-1」5.83g、蒸留水7.9g、およびケン化度98%のポリビニルアルコールの2%水溶液25gを加え、不揮発成分が5%の感熱性組成物Lを得た。

#### 【0079】

##### <比較例用感熱性組成物Mの調製>

前記感熱性組成物Aの調製における、重合体1の代わりに、重合体6を使用し、25%アンモニア水10g、水218gの代わりに、25%アンモニア水6.5g、水221gを使用した以外は同様の操作を行い、重合体6アンモニウム塩の18%水溶液を得た。この水溶液20gを用いて、感熱性組成物Dの調製と同様の操作を行い、感熱性組成物Mを得た。

#### 【0080】

##### <実施例1>

支持体上に、感熱性組成物Aを、8番のバーコーターを用いて塗布した後、60℃で4分間乾燥させて、膜厚2μmの感熱層を有する平版印刷版原版A-1を2枚作成した。このときの感熱層の窒素含有率は0.86%であった。

平版印刷版原版A-1の1枚を半分に切り、1枚をそのまま、もう1枚を150℃で3分間加熱し、冷却した後、それぞれの接触角を測定した。加熱前の前進接触角は88.2°、後退接触角は39.8°であり、加熱後の後退接触角は、55.3°と、加熱前の後退接触角よりも大きくなった。加熱前後の後退接触角差は15.5°であった。

次に、もう1枚の平版印刷版原版A-1を半分に切り、そのうちの1枚を120℃で1分間加熱した。加熱後の感熱層の窒素含有率は0.45%であった。加熱後の平版印刷版原版A-1を、コダックポリクロームグラフィックス社製のポジ用PS版現像液「PD-1」（以下、現像液と略す。）の1:99水希釈溶液（pH12.3）に、30℃で25秒間浸漬したところ、感熱層は膨潤したりはがれたりしなかった。一方、加熱していないもう1枚の平版印刷版原版A-1を、現像液の1:99水希釈溶液に30℃で25秒間浸漬したところ、感熱層全てが溶解した。このことから、平版印刷版原版A-1の感熱層は、120℃で1分間加熱することで、現像液の1:99水希釈溶液に不溶化することが判った。

加熱後、現像液の1:99水希釈溶液に浸漬した平版印刷版原版A-1を刷板として、20000枚の促進耐刷試験を行った。その結果、得られた印刷物にも、刷版にも異常は見られなかった。

#### 【0081】

##### <実施例2>

実施例1における、60℃で4分間の乾燥に代えて、真空度20Paの真空乾燥機中で一昼夜放置した以外は実施例1と同様の操作を行い、平版印刷版原版A-2を2枚得た。このときの感熱層の窒素含有率は0.46%であった。

平版印刷版原版A-2の1枚を半分に切り、実施例1と同様にして接触角を測定した。加熱前の前進接触角は89.0°、後退接触角は40.5°であり、加熱後の後退接触角は55.6°と、加熱前の後退接触角より大きくなった。また、加熱前後の後退接触角差は、15.1°であった。

次に、もう1枚の平版印刷版原版A-2を半分に切り、そのうちの1枚を120℃で1分間加熱した。加熱後の感熱層の窒素含有率は0.45%と、加熱前と殆ど変化しなかった。加熱後の平版印刷版原版A-2を現像液の1:99水希釈

溶液に 30℃で 25 秒間浸漬したところ、感熱層は膨潤したりはがれたりしなかった。一方、加熱していないもう 1 枚の平版印刷版原版 A-1 を、現像液の 1：99 水希釈溶液に 30℃で 25 秒間浸漬したところ、感熱層全てが溶解した。このことから、平版印刷版原版 A-2 の感熱層は、加熱により、感熱層の窒素含有率に変化がなくても現像液に不溶化することが判った。

加熱後現像液の 1：99 水希釈溶液に浸漬した平版印刷版原版 A-2 を刷板として、20000 枚の促進耐刷試験を行った。その結果、得られた印刷物にも、刷版にも異常は見られなかった。

#### 【0082】

##### <実施例 3>

支持体上に、感熱性組成物 B を 9 番のバーコーターを用いて塗布した後、60℃で 4 分間乾燥させて、膜厚 2  $\mu$ m の感熱層を有する平版印刷版原版 B-1 を得た。これを 2 枚作成した。

1 枚の平版印刷版原版 B-1 を半分に切り、1 枚をそのまま、もう 1 枚を 150℃で 3 分間加熱し、冷却した後、それぞれの接触角を測定した。その結果、加熱前の前進接触角は 93.4°、後退接触角は 25.1°であり、加熱後の後退接触角は 44.2°と、加熱前の後退接触角よりも大きくなった。また、加熱前後の後退接触角差は 19.1°であった。

もう 1 枚の平版印刷版原版 B-1 に、C r e o 社製の近赤外線半導体レーザーを搭載した露光機トレンドセッター「3244F」で、出力 7.2W、150 回転の条件で 180 mJ/cm<sup>2</sup> のレーザー光を照射して画像潜像を形成させた。次いで、現像液の 1：99 水希釈溶液に 30℃で 25 秒間浸漬して現像し、水洗した後乾燥させ、刷版を得た。この刷版の 20000 枚の促進耐刷試験をした結果、得られた印刷物にも、刷版にも異常は見られなかった。

#### 【0083】

##### <実施例 4>

支持体上に、感熱性組成物 C を 9 番のバーコーターを用いて塗布した後、60℃で 4 分間乾燥させて、膜厚 2  $\mu$ m の感熱層を有する平版印刷版原版 C-1 を得た。これを 2 枚作成した。



1枚の平版印刷版原版C-1を半分に切り、1枚をそのまま、もう1枚を150℃で3分間加熱し、冷却した後、それぞれの接触角を測定した。その結果、加熱前の前進接触角は84.5°、後退接触角は7.8°であり、加熱後の後退接触角は33.7°と、加熱前の後退接触角よりも大きくなった。また、加熱前後の後退接触角差は25.9°であった。

もう1枚の平版印刷版原版C-1を使用し、実施例3と同様にして刷版を得た。この刷版の非画線部の窒素含有率は1.65%であり、画像部の窒素含有率は1.64%と、殆ど変わらなかった。この刷版の20000枚の促進耐刷試験をした結果、得られた印刷物にも、刷版にも異常は見られなかった。

#### 【0084】

##### <実施例5>

支持体上に、感熱性組成物Dを9番のバーコーターを用いて塗布した後、60℃で4分間乾燥させて、膜厚2μmの感熱層を有する平版印刷版原版D-1を得た。これを2枚作成した。

1枚の平版印刷版原版D-1を半分に切り、一枚をそのまま、一枚を150℃で3分間加熱し、冷却した後、それぞれの接触角を測定した。その結果、加熱前の前進接触角は88.1°、後退接触角は23.1°であり、加熱後の後退接触角は51.9°と、加熱前の後退接触角よりも大きくなった。また、加熱前後の後退接触角差は28.8°であった。

もう1枚の平版印刷版原版D-1を使用し、実施例3と同様にして画像潜像を形成させた。次いで、現像液の1:8水希釈溶液(pH13.6)に、30℃で25秒間浸漬して現像し、刷版を得た。この刷版の20000枚の促進耐刷試験をした結果、得られた印刷物にも、刷版にも異常は見られなかった。

#### 【0085】

##### <実施例6>

支持体上に、感熱性組成物Eを9番のバーコーターを用いて塗布した後、60℃で4分間乾燥させて、膜厚2μmの感熱層を有する平版印刷版原版E-1を得た。これを2枚作成した。

1枚の平版印刷版原版E-1を半分に切り、一枚をそのまま、一枚を150℃で

3分間加熱し、冷却した後、それぞれの接触角を測定した。その結果、加熱前の前進接触角は101.0°、後退接触角は20.9°であり、加熱後の後退接触角は43.6°と、加熱前の後退接触角よりも大きくなった。また、加熱前後の後退接触角差は22.7°であった。

もう1枚の平版印刷版原版E-1を使用し、実施例3と同様にして刷版を得た。この刷版の20000枚の促進耐刷試験をした結果、得られた印刷物にも、刷版にも異常は見られなかった。

#### 【0086】

##### <実施例7>

支持体上に、感熱性組成物Fを9番のバーコーターを用いて塗布した後、60℃で4分間乾燥させて、膜厚2μmの感熱層を有する平版印刷版原版F-1を得た。これを2枚作成した。

1枚の平版印刷版原版F-1を半分に切り、一枚をそのまま、一枚を150℃で3分間加熱し、冷却した後、それぞれの接触角を測定した。その結果、加熱前の前進接触角は106.8°、後退接触角は26.6°であり、加熱後の後退接触角は58.0°と、加熱前の後退接触角よりも大きくなった。また、加熱前後の後退接触角差は31.4°であった。

もう1枚の平版印刷版原版F-1を使用し、実施例3と同様にして画像潜像を形成させた。次いで、現像液の1:49水希釈溶液(pH13.1)に、30℃で25秒間浸漬して現像し、水洗した後乾燥させ、刷版を得た。この刷版の20000枚の促進耐刷試験をした結果、15000枚印刷した段階で、刷版にごく僅かの傷が見られたが、得られた印刷物には異常は見られなかった。

#### 【0087】

##### <実施例8>

支持体上に、感熱性組成物Gを9番のバーコーターを用いて塗布した後、60℃で4分間乾燥させて、膜厚2μmの感熱層を有する平版印刷版原版G-1を得た。これを2枚作成した。

1枚の平版印刷版原版G-1を半分に切り、一枚をそのまま、一枚を150℃で3分間加熱し、冷却した後、それぞれの接触角を測定した。その結果、加熱前の

前進接触角は $76.9^{\circ}$ 、後退接触角は $42.7^{\circ}$ であり、加熱後の後退接触角は $45.4^{\circ}$ と、加熱前の後退接触角よりも大きくなった。また、加熱前後の後退接触角差は $2.7^{\circ}$ であった。

もう1枚の平版印刷版原版G-1を使用し、実施例3と同様にして画像潜像を形成させた。次いで、現像液の1:199水希釈溶液(pH11.9)に、 $30^{\circ}\text{C}$ で25秒間浸漬して現像し、水洗した後乾燥させ、刷版を得た。この刷版の20000枚の促進耐刷試験をした結果、15000枚印刷した段階で、刷版にごく僅かの傷が見られたが、得られた印刷物には異常は見られなかった。

#### 【0088】

##### <比較例1>

支持体上に、感熱性組成物Hを8番のバーコーターを用いて塗布した後、 $60^{\circ}\text{C}$ で4分間乾燥させて、膜厚 $2\mu\text{m}$ の感熱層を有する平版印刷版原版H-1を作成した。これを2枚作成した。

1枚の平版印刷版原版H-1を半分に切り、一枚をそのまま、もう一枚を $150^{\circ}\text{C}$ で3分間加熱し、それぞれの接触角を測定した。その結果、加熱前の前進接触角は $91.7^{\circ}$ 、後退接触角は $49.7^{\circ}$ であり、加熱後の後退接触角は $49.5^{\circ}$ と、加熱前の後退接触角と殆ど変わらなかった。加熱前後の後退接触角差は $0.2^{\circ}$ であった。

加熱前及び加熱後の平版印刷版原版H-1をそれぞれ現像液の1:99水希釈溶液に $30^{\circ}\text{C}$ で25秒間浸漬したが、感熱層は膨潤したりはがれたりしなかった。このことから、平版印刷版原版H-1の感熱層は、現像液で現像できず、画像形成できないことが判った。

#### 【0089】

##### <比較例2>

支持体上に、感熱性組成物Iを9番のバーコーターを用いて塗布した後、 $60^{\circ}\text{C}$ で4分間乾燥させて、膜厚 $2\mu\text{m}$ の感熱層を有する平版印刷版原版I-1を得た。これを2枚作成した。

1枚の平版印刷版原版I-1を半分に切り、一枚をそのまま、もう一枚を $150^{\circ}\text{C}$ で3分間加熱し、それぞれの接触角を測定した。その結果、加熱前の前進接

触角は  $11.6^{\circ}$ 、後退接触角は  $18.7^{\circ}$  であり、加熱後の後退接触角は  $18.0^{\circ}$  と、加熱前の後退接触角と殆ど変わらなかった。加熱前後の後退接触角差は  $0.7^{\circ}$  であった。

もう 1 枚の平版印刷版原版 I-1 を使用し、実施例 2 と同様にして刷版を得た。この刷版の促進耐刷試験をした結果、3000 枚印刷試験後、感熱層表面に画像欠損が多数確認された。

#### 【0090】

##### <比較例 3>

支持体上に、感熱性組成物 J を 9 番のバーコーターを用いて塗布した後、 $60^{\circ}\text{C}$  で 4 分間乾燥させて、膜厚  $2\mu\text{m}$  の感熱層を有する平版印刷版原版 J-1 を得た。これを 2 枚作成した。

1 枚の平版印刷版原版 J-1 を半分に切り、一枚をそのまま、もう一枚を  $150^{\circ}\text{C}$  で 3 分間加熱し、それぞれの接触角を測定した。その結果、加熱前の前進接触角は  $68.8^{\circ}$ 、後退接触角は  $7.4^{\circ}$  であり、加熱後の後退接触角は  $12.5^{\circ}$  と、加熱前の後退接触角よりも大きくなった。また、加熱前後の後退接触角差は  $5.1^{\circ}$  であった。

もう 1 枚の平版印刷版原版 J-1 を使用し、実施例 2 と同様にして刷版を得た。この刷版の促進耐刷試験をした結果、5000 枚印刷試験後、感熱層表面に画像欠損が多数確認された。

#### 【0091】

##### <比較例 4>

支持体上に、感熱性組成物 K を、8 番のバーコーターを用いて塗布した後、 $60^{\circ}\text{C}$  で 4 分間乾燥させて、膜厚  $2\mu\text{m}$  の感熱層を有する平版印刷版原版 K-1 を 2 枚作成した。

平版印刷版原版 K-1 の 1 枚を半分に切り、一枚をそのまま、もう一枚を  $150^{\circ}\text{C}$  で 3 分間加熱し、それぞれの接触角を測定した。その結果、加熱前の前進接触角は  $14.7^{\circ}$ 、後退接触角は  $6.2^{\circ}$  であり、加熱後の後退接触角は  $6.5^{\circ}$  と、加熱前の接触角と殆ど変わらず、加熱前後の後退接触角差は  $0.3^{\circ}$  であった。

次に、もう 1 枚の平版印刷版原版 K-1 を半分に切り、1 枚をそのまま、もう 1 枚を 150℃で 3 分間加熱した。未加熱の平版印刷版原版、加熱後の平版印刷版原版とも、現像液の 1：99 水希釈溶液に 30℃で 25 秒間浸漬すると、感熱層全体が溶解してしまった。このことから、平版印刷版原版 K-1 の感熱層は、加熱によって画像が形成されないことが判った。

#### 【0092】

##### <比較例 5>

支持体上に、感熱性組成物 L を、20 番のバーコーターを用いて塗布した後、60℃で 4 分乾燥させて、膜厚 2  $\mu$ m の感熱層を有する平版印刷版原版 L-1 を得た。これを 2 枚作成した。

1 枚の平版印刷版原版 L-1 を半分に切り、一枚をそのまま、もう一枚を 150℃で 3 分間加熱し、それぞれの接触角を測定した。その結果、加熱前の前進接触角は 77.6°、後退接触角は 22.2°であり、加熱後の後退接触角は 22.3°と、加熱前の後退接触角と殆ど変わらず、加熱前後の後退接触角差は 0.1°であった。

もう 1 枚の平版印刷版原版 L-1 を使用し、実施例 2 と同様にして刷版を得た。この刷版の促進耐刷試験をした結果、3000 枚印刷試験後、感熱層表面に画像欠損が確認された。

#### 【0093】

##### <比較例 6>

支持体上に、感熱性組成物 M を、20 番のバーコーターを用いて塗布した後、60℃で 4 分乾燥させて、膜厚 2  $\mu$ m の感熱層を有する平版印刷版原版 M-1 を得た。これを 2 枚作成した。

1 枚の平版印刷版原版 M-1 を半分に切り、一枚をそのまま、もう一枚を 150℃で 3 分間加熱し、それぞれの接触角を測定した。その結果、加熱前の前進接触角は 117.9°、後退接触角は 29.7°であり、加熱後の後退接触角は 63.2°と、加熱前の後退接触角よりも大きくなった。また、加熱前後の後退接触角差は 33.5°であった。

もう 1 枚の平版印刷版原版 M-1 を使用し、実施例 3 と同様にして画像潜像を

形成させた。次いで、現像液の 1 : 49 水希釈溶液 (pH 13.1) に、30℃ で 40 秒間浸漬して現像し、水洗した後乾燥させ、刷版を得た。この刷版の促進耐刷試験をした結果、3000 枚に枚印刷試験後、感熱層表面に画像欠損が確認された。

#### 【0094】

##### 【発明の効果】

本発明の平版印刷版原版は、ウィルヘルミー法による感熱層表面と 25℃ の水との前進接触角が  $70^{\circ} \sim 110^{\circ}$  の範囲であり、且つ、150℃ で 3 分間加熱した時の、前記感熱層表面と 25℃ の水との後退接触角が、加熱前の前記感熱層表面と 25℃ の水との後退接触角よりも大きく、且つ加熱前後の後退接触角差が  $1^{\circ}$  よりも大きく  $40^{\circ}$  よりも小さい。接触角を前記範囲内とすることで、感熱層を加熱して形成される画線部は耐刷性に優れる。

感熱層に使用するアルカリ可溶性の重合体として、カルボキシ基を有する単量体と疎水性単量体との共重合体を用いると、特に耐刷性に優れる。

また、アルカリ可溶性の重合体が、必須構成単量体単位として、スチレン単位、スチレン誘導体単位、及びメタクリル酸メチル単位から選ばれる少なくとも 1 つの単位、及び、アクリル酸単位又はメタクリル酸単位を含有すると、高湿度下の保存安定性に優れた平版印刷版原版が得られる。

本発明の平版印刷版原版は、熱で画像潜像を形成した後、pH 9 ~ 14 のアルカリ性現像液を使用して現像することで、耐刷性に優れた刷版を得ることができる。

#### 【0095】

##### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 前進接触角を示す図である。

##### 【符号の説明】

- 1 液体
- 2 固体平板
- 3 固体平板表面と液体が接触する部分における液体表面の接線
- $\theta_1$  接触角

$\theta_2$  前進接触角

$d_1$ 、 $d_2$  液体の接触面積の直径

【0096】

【図2】 後退接触角を示す図である。

【符号の説明】

4 液体

5 固体平板

6 固体平板表面と液体が接触する部分における液体表面の接線

$\theta_3$  接触角

$\theta_4$  後退接触角

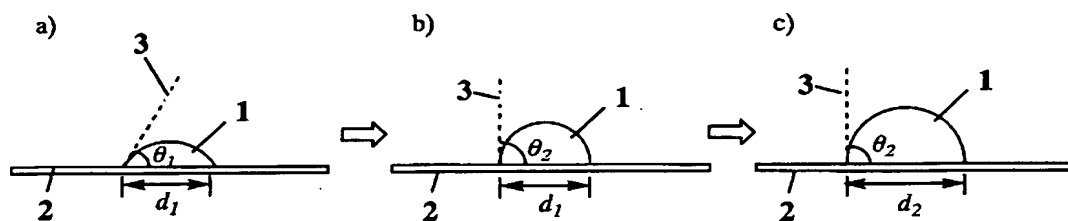
$d_3$ 、 $d_4$  液体の接触面積の直径

【0097】

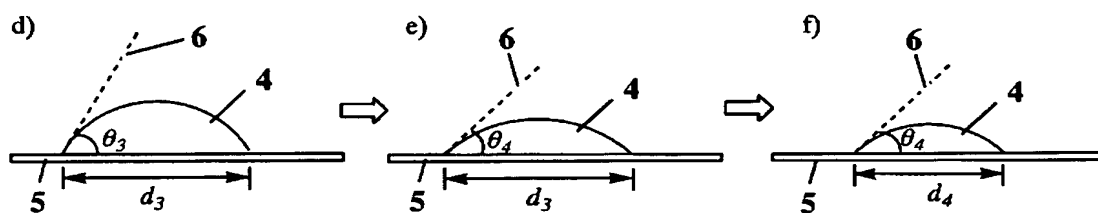
【図3】 感熱層表面を150℃で加熱したときの後退接触角の経時変化を表す図である。

【書類名】図面

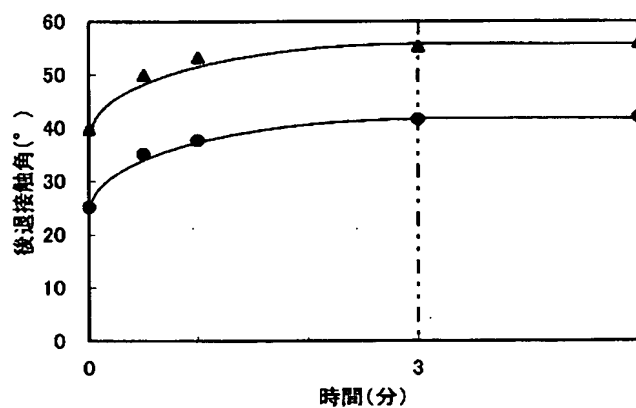
【図 1】



【図 2】



【図 3】



▲ Tg125°Cの重合体を使用した例  
 ● Tg82°Cの重合体を使用した例





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 感熱層を加熱して形成される画線部が高耐刷性を有するネガ型 CTP 版を提供する。

【解決手段】 アルカリ可溶性の重合体、及び水を含有する感熱性組成物を、親水性表面を有する支持体表面に塗布乾燥して感熱層を形成した平版印刷版原版であって、ウィルヘルミー法による前記感熱層表面と 25℃の水との前進接触角が 70°～110°の範囲であり、且つ、150℃で3分間加熱した時の、前記感熱層表面と 25℃の水との後退接触角が、加熱前の前記感熱層表面と 25℃の水との後退接触角よりも大きく、且つ加熱前後の後退接触角差が 1°よりも大きく 40°よりも小さい平版印刷版原版、及び、該平版印刷版原版に、熱により画像潜像を形成した後、pH 9～14 のアルカリ性現像液を使用して現像することによる画像形成方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-270063
受付番号	50201387085
書類名	特許願
担当官	伊藤 雅美 2132
作成日	平成14年 9月19日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 9月17日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 7 0 0 6 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 8 8 6 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都板橋区坂下 3 丁目 3 5 番 5 8 号

氏 名

大日本インキ化学工業株式会社